

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-016464

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/88  
B01J 37/00  
C07C 47/22  
C07C 57/05  
C08K 3/00  
C08L 1/00

(21)Application number : 05-183159

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1993

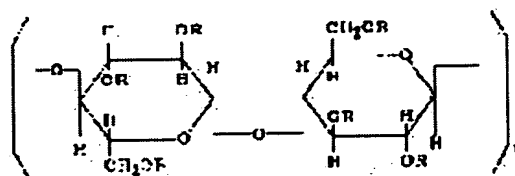
(72)Inventor : SHIOTANI TORU  
KURODA TORU

## (54) PRODUCTION OF CATALYST FOR SYNTHESIS OF UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable the control of pores in a catalyst and to obtain a catalyst for synthesis of an unsatd. aldehyde and an unsatd. carboxylic acid, with excellent reproducibility by incorporating an org. substance having a specified structure as a binder into a fired body contg. catalytic components.

**CONSTITUTION:** A mixed soln. or an aq. slurry contg. at least Mo, Bi and Fe is dried and fired to obtain a fired body. The viscosity of an org. substance represented by the formula (where R is H, methyl, ethyl, propyl, hydroxymethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl and/or 2-hydroxypropyl and (n) is a numerical defined by viscosity) is regulated to 1,000-10,000cps as 2% aq. soln. at 20° C and this org. substance is used as the binder of a catalyst and incorporated into the fired body to produce the objective catalyst used at the time of synthesis of corresponding unsatd. aldehydes and unsatd. carboxylic acids by vapor phase catalytic oxidation of propylene, isobutylene, tert. butanol or methyl tert. butyl ether with molecular oxygen respectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3278246

[Date of registration] 15.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-16464

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/88	Z	8017-4G		
37/00	H	8017-4G		
C 0 7 C 47/22	A	9049-4H		
57/05		9356-4H		
C 0 8 K 3/00				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-183159	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月30日	(72) 発明者	塩谷 徹 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	黒田 徹 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 吉沢 敏夫

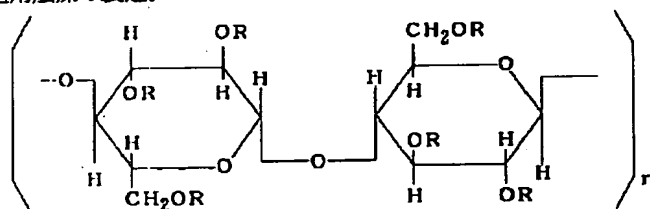
(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法

(57) 【要約】

【目的】 触媒細孔径の制御された、プロピレン、イソブチレン等を気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸製造用触媒の製造。

\* 【構成】 少くともMo、Bi及びFeを触媒成分として含む混合溶液又は水性スラリーを乾燥、焼成し、これに式

【化1】



(式中Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基及び／又は2-ヒドロキシプロピル基、nは粘度により規定される数値を示す。)

で表され、2%水溶液、20℃における粘度が1,000~10,000cpsの粘度を有する有機バインダー

と、水及び／又はアルコールを添加混練、成型、熱処理する。

1

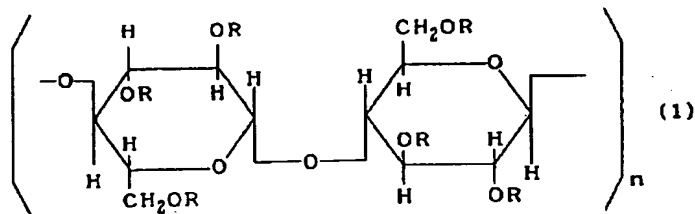
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて気相接触酸化しそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する際に用いられ\*

\*れる少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーを乾燥した後焼成し、得られた焼成物に式(1)

【化1】



(式中Rは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基及び/又は2-ヒドロキシプロピル基、nは、粘度により規定される数値を示す。)で表され、2%水溶液、20℃における粘度が1,000~10,000cpsを有する有機バインダー及び水及び/又はアルコールを添加し、混練り後、押出し成型した後、乾燥及び熱処理、又は熱処理することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法。

【請求項2】 請求項1記載の触媒を用いて、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール又はメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素を用いて、気相接触酸化してそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール(以下、TBAと略記する。)又はメチル第三級ブチルエーテル(以下、MTBEと略記する。)を分子状酸素を用いて気相接触酸化し、それぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する際に使用する触媒の製造法及び該触媒を用いる不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プロピレンを気相接触酸化してアクリレン及びアクリル酸を製造する際に用いられる触媒や、イソブチレン、TBA又はMTBEを気相接触酸化してメタアクリレン及びメタアクリル酸を製造する際に用いられる触媒については数多くの提案がなされてい

る。また、それらの触媒の製造法についても数多く提案されている。

【0003】 これらの提案の中で、触媒性能を向上させるために触媒細孔の制御を目的として触媒調製時にアニリン、メチルアミン、ペンタエリスリトール等の種々の有機化合物を添加する方法が報告されている。例えば、特開昭58-98143号公報、特開平3-109946号公報である。ここに開示された方法は、触媒を熱処理することにより添加した有機化合物が除去されるために、使用する有機化合物の大きさを変えることにより触媒細孔径を制御できる利点がある。しかし、触媒活性化処理が煩雑であったり、触媒製造の再現性に欠けるなどの問題点を有している。そこで、触媒性能を更に向上させる容易、かつ、再現性に優れた触媒製造法の開発が望まれているのが現状である。

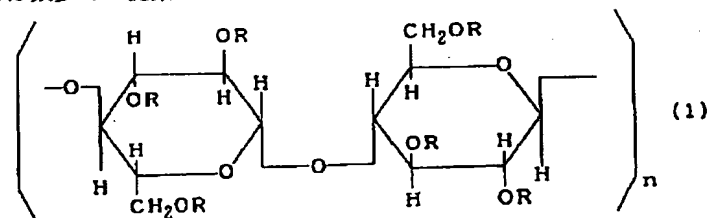
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プロピレン、イソブチレン、TBA又はMTBEからそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒成型体において、触媒性能を向上させる容易で、かつ、再現性に優れた新規な触媒製造法の提供を目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、プロピレン、イソブチレン、TBA又はMTBEを分子状酸素を用いて気相接触酸化しそれぞれに対応する不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸を合成する際に用いられる少なくともモリブデン、ビスマス及び鉄を含む触媒において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーを乾燥した後焼成し、得られた焼成物に式(1)

【化2】



(式中Rは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基及び／又は2-ヒドロキシプロピル基を、nは、粘度により規定される数値を示す。)で表され、1,000~10,000cps(2%水溶液、20℃における粘度、以下同じ。)の粘度を有する有機バインダー及び水及び／又はアルコールを添加し混練り後、押出し成型した後、乾燥及び熱処理、又は熱処理することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和カルボン酸合成用触媒の製造法にある。

【0006】本発明において触媒製造に用いられる前記式(1)で表される有機バインダーは、2%水溶液、20℃における粘度が1,000~10,000cpsの範囲にあるものを用いる。粘度が1,000cps未満の場合及び10,000cpsを超える場合、押出し成型の成型性が悪く、本発明による押出し成型の成型性向上の効果がほとんどない。

【0007】式(1)の構造を有する有機バインダーの置換基Rで表されるメチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基及び水素原子の存在比は、それぞれ20~40%、0~40%、0~40%、0~10%、0~10%、0.1~20%、0~20%及び30%以上であることが好ましい。

【0008】又、式(1)の構造を有する有機バインダーの添加量は、焼成物重量に対して0.1~15重量%の範囲が好ましく、特に好ましいのは0.5~10重量%の範囲である。式(1)の構造を有する有機バインダーの添加量が0.1重量%未満の場合、押出し成型の成型性が悪く、かつ、添加による細孔制御の効果が無い。また、15重量%を超えた場合、熱処理後の触媒成型体の機械的強度が弱く工業用触媒として適さなくなる。

【0009】触媒調製時添加する水及び／又はアルコールの量としては、触媒焼成物重量に対して10~50重量%の範囲が好ましい。特に触媒焼成物重量に対して15~35重量%が好ましい。10重量%未満及び50重量%を超えた場合、所望する触媒の押出し成型の際の成型性が悪くなり、工業用触媒としては適さなくなる。添加するアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールを使用することができる。

【0010】触媒焼成物と前記特定の構造を有する式(1)の有機バインダーを混合した後、水及び／又はアルコールを添加することにより、触媒性能が向上する。この原因については明らかではないが、焼成物、式(1)の有機バインダー及び水及び／又はアルコールとの親和性が著しく向上するため、一般的有機バインダーで混練りする場合より、短時間で再現性のある混練りが可能となる。その結果、触媒焼成物の一次及び二次粒子の破壊が最低限にとどめられ、反応に有効な細孔の制

御がより容易に行えるためであると推定される。

【0011】本発明においては、触媒焼成物、有機バインダー及び水及び／又はアルコールを添加して混練後押出し成型する際、リング状、円柱状、星形状等任意の形状に賦型することができる。

【0012】このようにして得られた押出し成型触媒は、次いで乾燥及び熱処理、又は熱処理される。本発明においては、これらの処理条件には特に限定はなく、公知の処理条件を適用することができる。通常、乾燥は60~150℃、熱処理は300~600℃で行われる。

【0013】本発明は、一般式

Mo, Bi, Fe, Al, X, Y, Z, Si, O,

(式中Mo, Bi, Fe, Si及びOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素及び酸素を示し、Alはコバルト及び／又はニッケル元素を示し、Xはクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン及びチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素をそれぞれ示す。a, b, c, d, e, f, g, h及びiは各元素の原子比を表し、a=12のときb=0.01~3, c=0.01~5, d=1~12, e=0~8, f=0~5, g=0.001~2, h=0~20であり、iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で表される組成を有する触媒に用いることができる。

【0014】本発明に用いられる触媒焼成物を製造する方法としては、特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている蒸発乾固法、沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

【0015】触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物などを組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が使用できる。

【0016】本発明による触媒を成型する際には、従来公知の添加剤、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の有機化合物を更に添加しても差し支えない。また、グラファイト、ケイソウ土及びシリカゾル等の無機化合物、ガラス繊維、セラミックファイバー及び炭素繊維等の無機ファイバーを添加しても差し支えない。また、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイド等の不活性担体で希釈して用いることもできる。

【0017】本発明を実施するに際して、原料のプロピレン、イソブチレン、TBA又はMTBEに分子状酸素

5

を加え、前記の触媒の存在下に気相接触酸化を行う。プロピレン、イソブチレン、TBA又はMTBE対酸素のモル比は1:0.5~3が好ましい。原料ガスは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気を用いる。反応圧力は常圧から数気圧までが良い。反応温度は200~450℃の範囲で選ぶことができる。特に250~400℃の範囲が好ましい。

【0018】

\*10

原料オレフィン、TBA又はMTBEの反応率(%)

$$= \frac{\text{反応した原料オレフィン、TBA又はMTBEのモル数}}{\text{供給した原料オレフィン、TBA又はMTBEのモル数}} \times 100$$

【数2】

不飽和アルデヒドの選択率(%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和アルデヒドのモル数}}{\text{反応した原料オレフィン、TBA又はMTBEのモル数}} \times 100$$

【数3】

不飽和カルボン酸の選択率(%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和カルボン酸のモル数}}{\text{反応した原料オレフィン、TBA又はMTBEのモル数}} \times 100$$

## 【0020】実施例1

水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム12.3部及び硝酸カリウム1.2部を加え加熱攪拌した(A-1液)。別に純水600部に60%硝酸41.9部を加え、均一にした後、硝酸ビスマス103.0部を加え溶解した。これに硝酸第二鉄123.9部、硝酸亜鉛7.0部及び硝酸コバルト309.0部を順次加え、更に純水700部を加え溶解した(B-1液)。A-1液にB-1液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン24.1部を加え加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。

【0021】得られたケーキ状物質を120℃で16時間乾燥した後、空気雰囲気下300℃で1時間焼成し粉碎した。得られた焼成粉100部に対して水25部及び式(1)において、Rとしてメチル基、プロピル基、ヒドロキシエチル基及び水素原子を持ち、かつ、各置換基の存在比がメチル基25~28%、プロピル基5~8%、ヒドロキシエチル基3~5%及び他は水素原子である粘度3,000~4,000cpsの有機バインダーを3部添加して混練りした後、押出し成型機にて、外径6mm、内径3mm、平均長さ5mmに押出した。押出し成型品を130℃で16時間乾燥した後、500℃で6時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の酸素以外の元素の組成(以下同じ。)は、Mo<sub>0.2</sub>W<sub>0.2</sub>Bi<sub>0.9</sub>Fe<sub>1.3</sub>Sb<sub>0.7</sub>Co<sub>4.5</sub>Zn<sub>0.1</sub>K<sub>0.05</sub>

であった。

【0022】この触媒をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、プロピレンの反応率99.3%、アクロレインの選択率89.0%、アクリル酸の選択率6.9%であった。

## 【0023】実施例2

実施例1において、添加する有機バインダーとして粘度2,000~3,000cps(式(1)において、Rとしてメチル基、エチル基、ヒドロキシプロピル基及び水素原子を持ち、かつ、各置換基の存在比が14~17%、12~15%、5~7%及び他は水素原子である。)のバインダーを添加量を2部としたほかは実施例1と同様にして押出し成型し、続いて乾燥、熱処理及び反応を行った。その結果、プロピレンの反応率99.2%、アクロレインの選択率89.1%、アクリル酸の選択率6.8%であった。

## 【0024】比較例1

実施例1において、得られた焼成粉碎物100部に対して水だけを25部添加したほかは実施例1と同様にして押出し成型し、続いて乾燥、熱処理及び反応を行った。その結果、プロピレンの反応率98.8%、アクロレインの選択率87.0%、アクリル酸の選択率6.0%であった。

## 【0025】実施例3

水400部に60%硝酸42部を加え均一溶液とした後、硝酸ピスマス68.7部を加え溶解した。これに硝酸ニッケル274.5部及び三酸化アンチモン24.1部を順次加え溶解、分散させた。この混合液に28%アンモニア水165部を加え白色沈殿物と青色の溶液を得た。これを加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。得られたスラリー状物質を120℃で16時間乾燥した後、750℃で2時間熱処理し、微粉砕した。

【0026】水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム12.3部及び硝酸セシウム20.7部を加え、加熱攪拌した(A-2液)。別に、水700部に硝酸第二鉄190.7部、硝酸コバルト151.1部及び硝酸マグネシウム84.7部を順次加え溶解した(B-2液)。A-2液にB-2液を加えスラリー状とした後、20%シリカゾル354.5部及び前記のピスマス-ニッケル-アンチモン化合物の微粉末を加え加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。

【0027】得られたケーキ状物質を130℃で16時間乾燥させた後、空気雰囲気下300℃で1時間焼成し粉砕した。得られた焼成粉砕物100部に対して水25部及び粘度4,500~6,000cpsの有機バインダー(式(1)において、Rとしてメチル基、エチル基、2-ヒドロキシエチル基及び水素原子を持ち、かつ、各置換基の存在比が22~25%、15~18%、5~8%及び他は水素原子である。)を5部添加して混練りした後、押出し成型機にて、外径6mm、内径3mm、平均長さ5mmに押出した。押出し成型品を130℃で16時間乾燥した後、500℃で6時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の元素の組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Sb}_{0.7}\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{2.2}\text{Cs}_{0.45}\text{Mg}_{1.4}\text{Si}_5$ であった。

【0028】この触媒をステンレス製反応管に充填し、

イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率97.2%、メタクロレインの選択率89.6%、メタクリル酸の選択率3.3%であった。

## 【0029】実施例4

実施例3において、添加する有機バインダーとして粘度5,000~8,000cps(式(1)において、Rとしてメチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシプロピル基及び水素原子を持ち、かつ、各置換基の存在比が22~25%、8~11%、3~5%及び他は水素原子である。)のものを添加量を7部としたほかは実施例3と同様にして押出し成型し、続いて乾燥、熱処理及び反応を行った。その結果、イソブチレンの反応率97.3%、メタクロレインの選択率89.6%、メタクリル酸の選択率3.3%であった。

## 【0030】比較例2

実施例2において、得られた焼成粉砕物100部に対して水だけを25部添加したほかは実施例2と同様にして押出し成型し、続いて乾燥、熱処理及び反応を行った。その結果、イソブチレンの反応率96.7%、メタクロレインの選択率87.3%、メタクリル酸の選択率2.8%であった。

## 【0031】実施例5

実施例3の触媒を用い、原料をTBAに変え、その他は実施例3と同様にして反応を行った。その結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率87.9%、メタクリル酸の選択率3.0%であった。

## 【0032】比較例3

比較例2の触媒を用い、原料をTBAに変え、その他は比較例2と同様にして反応を行った。その結果、TBAの反応率100%、メタクロレインの選択率86.1%、メタクリル酸の選択率2.8%であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 1/00

識別記号

LAH

庁内整理番号

F I

技術表示箇所